02

Параметрическая модель спектров оптических постоянных Hg_{1-x}Cd_xTe и определение состава соединения

© В.А. Швец^{1,2}, Д.В. Марин¹, В.Г. Ремесник¹, И.А. Азаров¹, М.В. Якушев¹, С.В. Рыхлицкий¹

 ¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия
 ² Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

e-mail: basi5353@mail.ru

Поступила в редакцию 27.12.2019 г. В окончательной редакции 05.08.2020 г. Принята к публикации 14.08.2020 г.

Представлена параметрическая модель, описывающая спектры оптических постоянных $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ твердого раствора Hg_{1-x}CdTe (KPT) для значений x в диапазоне от 0.2 до 0.4. Модель базируется на эмпирических данных, измеренных *in situ* в процессе эпитаксиального роста слоев твердого раствора. Рассмотрены варианты использования полученной модели для определения состава КРТ *in situ* в реальном времени. Предложена методика определения состава, основанная на спектральных эллипсометрических измерениях, которая обеспечивает погрешность не более $\delta x = \pm 0.0035$.

Ключевые слова: кадмий-ртуть-теллур, состав соединения, эллипсометрия, спектры оптических констант, *in situ* контроль.

DOI: 10.21883/OS.2020.12.50315.349-20

Введение

Спектры оптических постоянных твердого раствора $Hg_{1-x}Cd_{x}Te$ (КРТ) достаточно хорошо изучены в широком спектральном диапазоне [1-7], включая крайние точки непрерывного ряда растворов HgTe [8,9] и CdTe [10,11]. Для отдельных областей спектра измерены также температурные зависимости оптических постоянных [12,13]. Эти данные важны как для изучения фундаментальных особенностей зонной структуры материала, так и для сугубо прикладных целей. Так, при выращивании слоев КРТ методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) одним из основных средств контроля процессов роста является эллипсометрия [4,6,14–18]. Интерпретация эллипсометрических измерений основана на использовании спектров оптических постоянных КРТ, которые должны быть установлены для этого с прецизионной точностью. Между тем данные различных авторов, полученные, как правило, из эллипсометрических же экспериментов, заметно отличаются друг от друга. Причина этого кроется в наличии поверхностных окисных слоев, которые сказываются на измеренных ex situ спектрах эллипсометрических параметров. При измерениях in situ, когда нет окисных слоев, оптические свойства приповерхностной области растущего слоя могут зависеть от температуры, ориентации подложки, других особенностей роста. Поэтому при выращивании КРТ для каждого конкретного технологического процесса актуальной оказывается своя база данных, отражающая индивидуальные особенности спектров оптических постоянных.

Для эллипсометрического моделирования наиболее удобно представление оптических постоянных в виде параметрически заданных функций, зависящих от длины волны, состава x материала (относительной доли CdTe в твердом растворе $Hg_{1-x}Cd_xTe$) и других параметров. Это позволяет проводить моделирование различных процессов и оперативно решать обратную задачу при эллипсометрическом in situ контроле. Параметрическое описание спектров оптических постоянных КРТ из первых принципов рассмотрено в работах [3,7,19]. В цитируемых работах предложены модели диэлектрических функций, для задания которых требуется несколько десятков параметров (до 27), определяемых эмпирическим путем. Эти модели достаточно хорошо описывают основные закономерности поведения диэлектрической функции как в области межзонного поглощения, так и вблизи его края. В условиях реального эксперимента параметры модели приходится подбирать, решая обратную задачу и проводя подгонку этих 27 параметров, что весьма трудоемко. Более приемлемой является модель гармонических осцилляторов [6], но и в этом случае требуется 8 подгоночных параметров. Причем не всегда удается добиться детального совпадения между измеренными и расчетными спектральными зависимостями эллипсометрических параметров. Поэтому такой подход оказывается слишком громоздким и неудобным для моделирования эллипсометрических данных и проведения фитинга. Полуэмпирический подход, опирающийся на теоретическую модель, был реализован в работе [5], однако детали, необходимые для воспроизведения спектральной зависимости оптических постоянных, не сообщаются.

В настоящей работе предложена эмпирическая параметрическая модель, описывающая спектры оптических постоянных КРТ при температуре роста ($T = 180^{\circ}$ С) в диапазоне длин волн от 400 до 1000 nm для наиболее актуального диапазона составов 0.2 < x < 0.4. Характерная особенность предложенной модели заключается в том, что она опирается только на результаты эллипсометрических измерений, полученных in situ в процессе выращивания слоев КРТ методом МЛЭ, и не включает каких-либо предположений относительно спектральной зависимости оптических постоянных. Одна из основных целей, которая преследуется созданием такой модели, заключается в разработке эллипсометрических методик измерения состава соединения в процессе его выращивания. Кроме того, с помощью параметрически заданных $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ можно легко моделировать эллипсометрические параметры $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ для любой структуры. В последующем предполагается провести температурные исследования и расширить модель, включив в нее температуру как дополнительный параметр. Следует, однако, отметить, что для эллипсометрического контроля процессов МЛЭ интерес представляют в первую очередь данные, соответствующие температуре роста.

Детали эксперимента и экспериментальные методики

Гетероэпитаксиальные структуры, состоящие из трех слоев КРТ различного состава на подложке Si/CdTe, выращивались методом МЛЭ на установке "Обь-М", детали которой описаны в работе [20]. Установка была оснащена лазерным эллипсометром ЛЭФ-777 ($\lambda = 632.8$ nm, угол падения света 68.3°), предназначенным для контроля технологических процессов [21], а также спектральным эллипсометром статического типа [22], на котором проводили измерения эллипсометрических параметров исследуемых образцов в процессе их выращивания. Спектральный диапазон эллипсометра составлял 400–1000 nm, время измерения всего спектрального диапазона 30 s, угол падения света 68.64° . Шаг сканирования по длинам волн составлял 1 nm.

Составы слоев для разных структур находились в диапазоне 0.2 < x < 0.4. Области с однородным составом имели толщину от 2 до $4 \,\mu$ m. Измерения эллипсометрических параметров проводили после того, как толщина слоя заданного состава достигала $1 \,\mu$ m или более. Глубина проникновения света в указанном спектральном диапазоне составляет 30-80 nm, и толщины $1 \,\mu$ m с запасом хватает, чтобы экранировать влияние предшествующего слоя. Всего для построения модели было измерено 64 пары спектральных зависимостей $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ для слоев различного состава.

Определение состава слоев в выращенных структурах осуществлялось *ex situ* по спектрам пропускания в ИК области и данным эллипсометрических *in situ* одноволновых измерений. Спектры пропускания измерялись с помощью фурье-спектрометра Infralum-801 (спектральный диапазон 500–6000 сm⁻¹, разрешение 1 сm⁻¹, максимальная погрешность 0.05 сm⁻¹). При расчетах использовали эмпирическую зависимость ширины запрещенной зоны E_g от состава [23]. Спектры пропускания гетероструктуры зависят как от состава, так и от толщин слоев КРТ и CdTe (d_{HgCdTe} и d_{CdTe}). Задача определения всех неизвестных параметров (x, d_{CdTe} , d_{HgCdTe}) решалась численно путем последовательных приближений расчетного и измеренного спектров пропускания. При этом учитывались значения толщин, полученные из *in situ* эллипсометрических измерений. Погрешность определения состава по описанной методике не более $\delta x = \pm 0.0005$.

По спектрам пропускания можно определить состав только самого узкозонного слоя всей трехслойной композиции, так как он обрезает коротковолновую область излучения. Для определения состава слоев с большей шириной зоны использовали данные непрерывной регистрации в процессе роста эллипсометрического параметра Ψ одноволновым эллипсометром с последующим его пересчетом в состава по разработанной ранее методике [17,21]. Значение состава узкозонного слоя, определенное одновременно и по спектрам пропускания, и по эллипсометрическим измерениям, использовали для корректировки вычисленных значений составов широкозонных слоев. Погрешность измерения x одноволновым эллипсометром с оставляла $\delta = \pm 0.003$.

Параметрическая модель оптических постоянных

Основная идея построения модели заключается в том, чтобы, используя серию экспериментальных спектров эллипсометрических параметров КРТ различного состава, интерполировать эллипсометрические данные для промежуточных значений x некоторой гладкой функцией, которая была бы оптимально согласована с экспериментальными данными. Из опыта использования одноволновой эллипсометрии ($\lambda = 632.8$ nm) в технологии КРТ известно, что зависимости эллипсометрических параметров Ψ и Δ от состава хорошо описываются полиномами второй степени [17]. Можно предположить, что это выполняется для любой фиксированной длины волны из рассматриваемого диапазона, так что

$$\Psi(\lambda, x) = A_{\Psi}(\lambda)x^2 + B_{\Psi}(\lambda)x + C_{\Psi}(\lambda), \qquad (1)$$

$$\Delta(\lambda, x) = A_{\Delta}(\lambda)x^2 + B_{\Delta}(\lambda)x + C_{\Delta}(\lambda).$$
(2)

Здесь $A_{\Psi,\Delta}(\lambda)$, $B_{\Psi,\Delta}(\lambda)$, $C_{\Psi,\Delta}(\lambda)$ — коэффициенты соответствующих полиномов второй степени, зависящие от длины волны, которые определяются из эллипсометрических измерений. На рис. 1 показаны зависимости $\Psi(\lambda, x)$, соответствующие длинам волн $\lambda = 450, 550$ и



Рис. 1. Зависимость параметра Ψ от состава КРТ для отдельных длин волн: символы — эксперимент, сплошные кривые — аппроксимация параболами. Длина волны зондирующего излучения $\lambda = 450$ (*1*), 550 (*2*) и 600 nm (*3*). Угол падения света $\varphi = 68.64^{\circ}$.



Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициентов A_{Ψ} , B_{Ψ} , C_{Ψ} .

600 nm и аппроксимирующие их параболы. Среднеквадратичное отклонение измеренных значений Ψ от расчетных кривых $\sigma_{\Psi} = \sqrt{\langle \delta \Psi^2 \rangle}$ не превышает 0.035° по всем образцам почти во всем спектральном диапазоне. Несколько завышенное значение $\sigma_{\Psi} \approx 0.045^{\circ}$ наблюдается вблизи $\lambda = 530$ nm, что связано с близостью критической точки E_1 . Для параметра Δ аналогичная величина $\sigma_{\Delta} \approx 0.2^{\circ}$ и тоже имеет завышенное значение вблизи 530 nm. То, что для Δ разброс данных почти на порядок превышает аналогичный разброс для Ψ , объясняется высокой чувствительностью этого параметра к состоянию поверхности, в частности, к ее микрорельефу [24].

Таким образом, значения эллипсометрических углов Ψ , Δ можно выразить численно с помощью формул (1) и (2), если коэффициенты аппроксимации $A_{\Psi,\Delta}$, $B_{\Psi,\Delta}$, $C_{\Psi,\Delta}$ известны для каждой длины вол-

ны. Эти коэффициенты были определены из экспериментальных данных во всем спектральном диапазоне. Их зависимость от длины волны показана на рис. 2 и 3. Предварительно проводилась процедура сглаживания зависимостей по 20 точкам. Оставшиеся шумы в полученных кривых по нашим оценкам будут давать случайный разброс эллипсометрических параметров $\delta \Psi = \pm 0.02^{\circ}$ и $\delta \Delta = \pm 0.15^{\circ}$ для состава в диапазоне x = 0.2-0.4.

Для построения модели оптических постоянных можно было бы функции *A*, *B*, *C* аппроксимировать кусочнополиномиальной зависимостью, и тогда для вычисления параметров $\Psi(x, \lambda)$ и $\Delta(x, \lambda)$ достаточно задать коэффициенты этих полиномов. Мы остановились на другом способе моделирования Ψ и Δ , использующем полученные массивы численных значений коэффициентов *A*, *B*, *C*. Спектральные зависимости $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$, рассчитанные по формулам (1), (2) с учетом найденных массивов коэффициентов, показаны на рис. 4 для *x* в диапазоне от 0.2 до 0.4. На рис. 5 показаны соответствующие спектральные зависимости оптических постоянных: показателей преломления $n(\lambda)$ и поглощения $k(\lambda)$, которые были рассчитаны по модели полубесконечной среды [25].

Приведенные на рис. 4 и 5 расчетные спектральные зависимости получены аппроксимацией экспериментальных данных, при их построении не использованы какиелибо предположения теоретического характера. Поэтому они должны максимально точно совпадать с любыми проводимыми в дальнейшем измерениями в указанном диапазоне составов при условии хорошей воспроизводимости технологического процесса и процедуры измерений. В этом заключается отличительная особенность предлагаемой модели. Даже возможные систематические аппаратные отклонения будут компенсироваться при сравнительном анализе результатов.



Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициентов A_{Δ} , B_{Δ} , C_{Δ} .



Рис. 4. Спектральные зависимости эллипсометрических параметров $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$, рассчитанные по формулам (1), (2) для значений x = 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4 (сплошные кривые). Штриховая кривая — измеренный спектр параметра Ψ для образца состава x = 0.23.



Рис. 5. Спектры оптических постоянных КРТ, рассчитанные по параметрической модели для значений x = 0.2, 0.25, 0.3, 0.35 и 0.4.

Определение состава КРТ с использованием параметрической модели

Одно из важных применений параметрической модели заключается в разработке *in situ* экспресс-методики определения состава. Наиболее чувствительным к составу оказывается параметр Ψ , как это видно из рисунка. К тому же он не столь чувствителен к возможному рельефу поверхности. Для определения состава целесообразно использовать непосредственно измеренные зависимости $\Psi(\lambda)$, а не зависимости $n(\lambda), k(\lambda)$ (или

диэлектрические функции $\varepsilon_1(\lambda)$ и $\varepsilon_2(\lambda)$). В расчете последних участвуют оба параметра — Ψ и Δ , поэтому более значительный разброс Δ , обусловленный микрорельефом, будет сказываться на их воспроизводимости.

В приведенных на рисунках зависимостях $\Psi(\lambda)$ и в их производных наблюдаются характерные особенности вблизи сингулярностей Ван-Хова E_1 ($\lambda \sim 550\,\mathrm{nm}$) и $E_1 + \Delta_1$ ($\lambda \sim 420$ nm). Эта область может представлять потенциальный интерес для локальных по спектру методов контроля состава, основанных на слежении за особыми точками измеренных спектральных зависимостей параметра Ψ . Смещение максимумов Ψ по шкале длин волн с изменением х показано на рис. 6. Оно составляет 2.3 и 0.8 nm для E_1 и $E_1 + \Delta_1$ соответственно при изменении х на 0.01 и согласуется с аналогичными зависимостями для критических точек, приведенными в [3] для комнатной температуры. Наиболее чувствительным к составу оказывается максимум вблизи Е1. Погрешность, с которой можно измерить его положение, составляет для x = 0.2 величину $\delta \lambda = \pm 0.5$ nm. Такая точность может обеспечить определение состава с погрешностью $\delta x \sim 0.005$. Однако с ростом *x* максимум расплывается, его острота уменьшается, и это неизбежно ведет к увеличению ошибки определения положения максимума и к потере точности. Способы определения состава, основанные на измерении высоты максимумов или их полуширины, также не дают желаемой точности.

Ранее нами была разработана методика определения состава, основанная на слежении за параметром Ψ на фиксированной длине волны He-Ne-лазера и обеспечивающая погрешность $\delta x = \pm 0.003$ [17,21]. Представляет интерес рассмотреть весь спектральный диапазон с точки зрения оптимизации точности определения состава. На рис. 7 показана чувствительность параметра Ψ



Рис. 6. Положения максимумов Ψ по шкале длин волн, соответствующих E_1 (кружки) и $E_1 + \Delta_1$ (квадраты) в зависимости от состава КРТ.



Рис. 7. Чувствительность параметра Ψ к изменению состава на 0.001 (1-5) и к изменению угла падения света на 0.01° (6). x = 0.2 (1), 0.25 (2), 0.3 (3), 0.35 (4), 0.4 (5).



Рис. 8. Сравнение значений состава КРТ, найденных по методикам спектральной и лазерной эллипсометрии. Штриховая линия соответствует прямой $x_{\text{las}} = x_{\text{spec}}$.

к составу, $S_{\Psi} = \frac{d\Psi}{dx}$, рассчитанная по параметрической модели. Оказывается, что на длине волны Не-Ne-лазера чувствительность близка к максимальной и слабо зависит от состава. При определении состава следует учитывать еще невоспроизводимость установки угла падения образца — наиболее существенное ограничение методики [21]. Чувствительность Ψ к углу падения показана кривой 6 на рисунке. Точность определения

состава будет тем выше, чем больше чувствительность Ψ к составу и чем меньше чувствительность Ψ к углу падения. То есть она определяется отношением обеих чувствительностей: к составу и к углу падения. Поэтому оптимальная длина волны, соответствующая максимальной точности определения x, оказывается вблизи $\lambda = 580$ nm, где это отношение максимально по модулю. Примерно такая же точность наблюдается и в окрестности $\lambda = 440$ nm. Интересна область вблизи $\lambda = 540$ nm, где чувствительность к составу близка к нулю для КРТ с $x \approx 0.2$. Эту особенность можно использовать, чтобы разделить вклады в измеряемые спектры от изменения состава и температуры.

Наличие спектральных областей с различной чувствительностью указывает на то, что наиболее объективная информация о составе может быть получена, если использовать весь спектральный диапазон, учитывая при этом чувствительность S_{Ψ} в весе каждого измерения. С учетом этого целевая функция должна выглядеть следующим образом:

$$S(x) = \sum_{\lambda=400}^{\lambda=1000} |S_{\Psi}| \left(\Psi_{\text{mod}}(\lambda, x) - \Psi_{\text{exp}}(\lambda) \right)^2.$$
(3)

Здесь $S_{\Psi} = 2A_{\Psi}(\lambda)x + B_{\Psi}(\lambda); \Psi_{\exp}(\lambda)$ и $\Psi_{mod}(\lambda, x)$ значения Ψ , экспериментальные и рассчитанные по модели на данной длине волны. Суммирование проводится по всем длинам волн. С учетом представленной целевой функции были найдены значения состава для нескольких образцов решением уравнения (3) относительно х численным методом. Спектр $\Psi(\lambda)$ для одного из таких образцов с составом x = 0.23 показан на рис. 4 вместе с расчетными спектрами параметра Ф. Результаты вычислений составов для всех образцов (x_{spec}) представлены на рис. 8 в сравнении с составом, полученным из in situ эллипсометрических измерений на длине волны He-Neлазера (x_{las}) . Статистическая обработка дает среднеквадратичное отклонение x_{spec} от x_{las} , $\sqrt{\langle \delta x^2 \rangle} = 0.0035$, т.е. величину, сравнимую с погрешностью определения δx_{las} . Очевидно, что при воспроизводимой технологии выращивания КРТ спектральная методика должна давать точность более высокую, чем лазерная, так как она обобщает результаты измерений по всем длинам волн, включая в том числе и длину волны He-Ne-лазера.

Заключение

Метод спектральной эллипсометрии, используемый для аналитического сопровождения технологии МЛЭ КРТ, предоставляет более значительный объем информации о процессах роста по сравнению с методом лазерной эллипсометрии. Для развития спектральных методов контроля *in situ* необходима база данных по оптическим постоянным КРТ. Представленная в работе параметрическая модель оптических постоянных КРТ это важный шаг для эллипсометрического исследования данного материала. Главное достоинство предлагаемой модели заключается в том, что она опирается на эмпирические данные и с максимальной точностью описывает экспериментальные спектры эллипсометрических параметров. Благодаря этому уже предварительные результаты использования модели для определения состава КРТ демонстрируют точность, приемлемую для технологии.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственных заданий, полученных от Минобрнауки (Государственный контракт № 0306-2019-0004) и при частичной финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (проект РФФИ № 19-29-20053).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- Adachi S. Optical constants of crystalline and amorphous semiconductors. Numerical data and graphical information. Kluwer Academic Publishers, 1999. 714 c.
- [2] Arvin H., Aspnes D.E. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1984. V. 2. N 3. P. 1316.
- [3] Viña L., Umbach C., Cardona M., Vodopyanov L. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. N 12. P. 6752.
- [4] De Lion T.J., Olson G.L., Roth J.A., Jensen J.E., Hunter A.T., Jack M.D., Bailey S.L. // J. Electron. Mater. 2002. V. 31. N 7. P. 688.
- [5] Johs B., Herzinger C., Dinan J.H., Cornfeld A., Benson J.D. // Thin Sol. Films. 1998. V. 313-314. P. 137.
- [6] Almedia L.A., Dinan J.H. // J. Cryst. Growth. 1999. V. 201/202.
 P. 22.
- [7] Mercury Cadmium Telluride. Growth, Properties and Applications / Ed. by P. Capper and J. Garland. Wiley, 2011.
- [8] Moritani A., Sekiya H., Taniguchi K. // Jap. J. Appl. Phys. 1971. V. 10. N 10. P. 1410.
- [9] Rösch M., Alzmüller R., Schaack G., Becker C.R. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 13460.
- [10] Kim C.C., Daraselia M., Garland J.W., Sivananthan S. // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. N 8. P. 4786.
- [11] Adachi S., Kimura T., Suzuki N. // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. N 5. P. 3435.
- [12] Chu J., Mi Z., Tang D. // J. Appl. Phys. 1992. V. 71. P. 3955. doi 10.1063/1.350867
- [13] Liu K., Chu J.H., Tang D.Y. // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. N 8. P. 4176.
- [14] Phillips J., Edwall D., Lee D., Arias J. // J. Vac. Sci. Technol. 2001. V. B19. N 4. P. 1580.
- [15] Edwall D., Phillips J., Lee D., Arias J. // J. Electron. Mater. 2001. V. 30. N 6. P. 643.
- [16] Johs B., Herzinger C., Dinan J.H., Cornfeld A., Benson J.D., Doctor D., Olson G., Ferguson I., Pelczynski M., Ghow P., Kuo C.H., Johnson S. // Thin Sol. Films. 1998. V. 313–314. P. 490.

- [17] Svitashev K.K., Dvoretsky S.A., Sidorov Yu.G., Shvets V.A., Mardezhov A.S., Nis I.E., Varavin V.S., Liberman V., Remesnik V.G. // Cryst. Res. Technol. 1994. V. 29. N 7. P. 931.
- [18] Швец В.А., Михайлов Н.Н., Икусов Д.Г., Ужаков И.Н., Дворецкий С.А. // Опт. и спектр. 2019. Т. 127. В. 2. С. 318.
- [19] Djurišić A.B., Li E.H. // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. N 5. P. 2854.
- [20] Сидоров Ю.Г., Дворецкий С.А., Михайлов Н.Н., Якушев М.В., Варавин В.С., Анциферов А.П. // Оптический журнал. 2000. Т. 67. С. 39.
- [21] Швец В.А., Азаров И.А., Спесивцев Е.В., Рыхлицкий С.В., Якушев М.В., Марин Д.В., Михайлов Н.Н., Кузьмин В.Д., Ремесник В.Г., Дворецкий С.А. // ПТЭ. 2016. № 6. С. 87.
- [22] Спесивцев Е.В., Рыхлицкий С.В., Швец В.А. // Автометрия. 2011. Т. 47. № 5. С. 5.
- [23] Finkman E., Schacham S.E. // J. Appl. Phys. 1984. V. 56. N 10. P. 2896.
- [24] Svitashev K.K., Shvets V.A., Mardezhov A.S., Dvoretsky S.A., Sidorov Yu.G., Mikhailov N.N., Spesivtsev E.V., Rychlitsky S.V. // Mat. Sci. Engineer. 1997. V. B44. P. 164.
- [25] Аззам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981. 583 с.